



## 论文

## 金属氧化物对十氯联苯的降解研究

刘莎<sup>①②</sup>, 石瑞芳<sup>②③</sup>, 黄学敏<sup>①</sup>, 黄林艳<sup>②</sup>, 刘烨焯<sup>②</sup>, 黎烈武<sup>②</sup>, 芦会杰<sup>②</sup>,  
杨帆<sup>②</sup>, 苏贵金<sup>②\*</sup>

① 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

② 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

③ 澳洲矿业工程咨询公司, 北京 100200

\*通讯作者, E-mail: gjsu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2013-09-09; 接受日期: 2013-10-16; 网络版发表日期: 2014-02-18

doi: 10.1360/N032013-00034

**摘要** 分别以市售的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  为催化剂, 对十氯联苯(CB209)进行了催化降解研究. 结果表明,  $\text{MgO}$  对 CB209 的降解具有较高的活性. 在反应温度为  $300^\circ\text{C}$ , 反应时间为 60 min 时,  $\text{MgO}$  对 CB209 的降解效率达到 98.9%. 进一步研究表明,  $\text{MgO}$  催化降解 CB209 的动力学符合准一级动力学反应. 通过 GC-MS 和 GC-ECD, 并结合衍生化实验, 检测到九氯联苯、五氯苯和四氯苯、五氯苯酚、四氯苯酚和三氯苯酚等降解产物, 进而推测出  $\text{MgO}$  催化降解 CB209 的过程中存在相互竞争的反应路径: 氧化反应、碳碳桥键断裂和加氢脱氯.

**关键词**金属氧化物  
十氯联苯  
加氢脱氯  
氧化反应  
碳碳桥键

## 1 引言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是含有 209 种同系物的一类氯代芳烃, 结构式如图 1 所示. 其因高毒性和生物累积性已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)列为 12 种优先控制的持久性污染物之一. PCBs 广泛存在于变压器和电容器的电解质、油漆中的增塑剂和无碳复印纸上的染料中<sup>[1, 2]</sup>. 近年来, 很多国家对 PCBs 的使用进行了严格的控制, 甚至完全禁止使用. 但由于 PCBs 的结构稳定, 半衰期较长, 且氯化程度越高, 其半衰期越长, 如一氯联苯和三氯联苯的半衰期为 1.4 a, 而二氯联苯和六氯联苯则为 12.4 a, 甚至

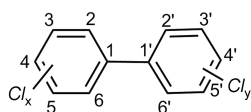


图 1 PCBs 结构式

在土壤中可达 40 a<sup>[3]</sup>. PCBs 的挥发性较小, 在大气中含量很少, 但是每年从变压器和电容器等无意向环境中逸出的总量可达 1 t<sup>[4]</sup>. 这些积累的 PCBs 废物已成为环境污染的重大隐患, 特别是大量含 PCBs 的废变压器油发生的泄露现象, 对人类安全造成了严重威胁. 《斯德哥尔摩公约》规定, 2028 年应完成所有含 PCBs 废物环境无害化管理与处置. 2007 年 4 月 14 日国务院批准了履行《斯德哥尔摩公约》国家实施计划. 因此, 对 PCBs 进行削减也是我国履行《斯德哥尔摩公约》需要做的重要工作.

目前, 利用金属氧化物对氯代芳烃污染物进行催化还原/氧化脱氯降解成为很多学者研究的热点, 包括光催化氧化技术<sup>[5, 6]</sup>、辐射诱导技术<sup>[7]</sup>、机械球磨技术<sup>[8]</sup>、超临界催化氧化技术<sup>[9]</sup>和热催化脱氯技术等. 热催化脱氯技术因其经济、安全、高效的特点被视为最具有应用前景的方法之一. 热催化脱氯技术是指以金属氧化物为脱氯剂, 对氯代芳烃污染物进行加热脱氯降解. 多种金属氧化物, 如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、

CuO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 等对 PCBs 脱氯均表现出活性<sup>[8, 10]</sup>. Subbanna 等<sup>[10]</sup>发现,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上负载 10% CuO 比  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上负载 4% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 1,2,3,4-四氯联苯表现出更好的降解效果, 在 600℃ 时, 其降解效率达到 97.3%. Tanaka 等<sup>[8]</sup>的研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 对一氯联苯具有较好的脱氯效果. Stach 等<sup>[11, 12]</sup>研究了城市垃圾焚烧飞灰对三氯联苯、四氯联苯和五氯联苯的脱氯反应, 发现在所添加的氧化物中, PbO 具有最强的脱氯能力. Murena<sup>[13]</sup>发现, 在反应温度为 250~350℃ 时, 一氯联苯在 Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上表现出较快的催化加氢脱氯反应; 进一步研究了在此催化剂上对 2,4,4',6-四氯联苯和 2,3,4,5-四氯联苯的降解效果, 发现在此催化剂表面联苯发生了催化加氢脱氯反应, 并且间位和对位的氯容易被氢原子取代<sup>[14]</sup>. Sun 等<sup>[15]</sup>合成了含铁的活性炭催化剂, 并评价了 350℃ 时 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯在此催化剂上的降解活性, 空气气氛下反应 15 min, 其降解效率可达 99.7%; 在氮气气氛下反应 30 min, 其降解效率可达 98.0%. 结果表明, 这种催化剂在很宽的条件范围内对 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯的降解具有较高的活性, 并且在加氢脱氯反应中脱氯顺序为: 邻位 > 间位 > 对位. Zhu 和 Zhang<sup>[16]</sup>研究了多氯联苯在 Ni/Fe 催化剂上的降解效果, 结果表明, 多氯联苯可被降解为环己烷苯、烷基苯等产物, 并且 Ni<sup>0</sup> 的存在不仅有利于进行较快的脱氯反应, 而且可以避免生成毒性更强的产物. 总之, 在这些反应体系中, 更多的研究集中于低氯联苯的催化降解, 并且对于多氯联苯的降解机理的研究不够完善.

鉴于市售的金属氧化物催化剂经济易得, 本文研究了市售 CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 CB209 的降解效果, 深入探索了 MgO 对 CB209 的降解动力学反应, 分析了加氢脱氯产物低氯联苯、碳碳桥键断裂产物氯苯和氧化反应产物氯酚的存在, 并推测了可能的反应路径.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

氧化镁比表面积为 35 m<sup>2</sup>/g, 购自北京市新光化学试剂厂; 氧化钙比表面积为 3.4 m<sup>2</sup>/g, 购自北京益利精细化学品公司; 三氧化二铁比表面积为 3 m<sup>2</sup>/g, 购自广东汕头市西陇化工厂; 无水硫酸钠购自天津

市津科精细化工研究所, 使用前在 660℃ 下干燥 6 h; 正己烷购自美国 Tedia 公司(Fairfield, USA); 五氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯均购自北京化工厂; CBs 分析用的 <sup>13</sup>C 标记添加内标(68A-LCS)购自 Weillington 公司(Weillington Laboratories, 加拿大); 实验中所用水均为去离子水.

超声波清洗器 KQ2200; Adventurer<sup>TM</sup> 电子分析天平; SFG-02.500 电热恒温鼓风干燥箱; 旋转蒸发器 R-201; 马弗炉; GC-ECD (Agilent 6890 GC/5973N MSD, USA).

### 2.2 实验方法

取一定体积的 CB209 (802.1 nmol)正己烷溶液于反应器中, 在室温下用高氮吹干后将 50 mg 的金属氧化物降解材料置于反应器内, 振荡并使金属氧化物与 CB209 充分混匀. 将密闭的反应器于需要的温度下加热, 反应适当时间, 待反应结束, 冷却至室温.

#### 2.2.1 多氯联苯及氯苯的 GC-MS 分析

将冷却至室温的反应物转移至含 20 mL 正己烷的烧杯中, 室温超声 30 min, 使其混匀; 循环进行超声萃取后, 将萃取液过无水硫酸钠小柱, 收集于容量瓶中定容, 待测. 采用 GC-MS 检测反应过程中生成的多氯联苯和氯苯. 依据美国环保局规定的 EPA-1668 对多氯联苯进行定性和定量分析, 根据质核比( $m/z$ )、PCBs 的 <sup>13</sup>C 标的保留时间和相邻同系物之间的相对保留时间定性分析反应生成的多氯联苯; 根据选择离子峰中两个响应值最强的峰和相应的 PCBs 的 <sup>13</sup>C 标中两个最强峰进行定量分析. GC-MS 色谱条件为: 气相色谱条件, HP-5ms 石英毛细管柱 (30.0 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu$ m); 对多氯联苯副产物进行分析的色谱柱升温程序, 初始温度 75℃, 保持 2 min, 以 15 °C/min 的速率升温至 150℃, 再以 2.2 °C/min 的速率升温至 270℃, 保持 2 min; 载气为 He; 不分流进样, 1.0 mL/min, 不分流时间 1.5 min; 进样体积为 1.0  $\mu$ L. 生成的氯苯使用相应标准物质的相对保留时间和两个选择离子的强度比定性分析, 而定量分析采用相应的外标法.

#### 2.2.2 氯酚的 GC-ECD 分析

将冷却至室温的反应器敲碎并转移至分液漏斗中, 向分液漏斗中加入 100 mL 去离子水, 再加入 1 g

碳酸钾( $K_2CO_3$ )和 1 mL 乙酸酐( $(CH_3CO)_2O$ ), 剧烈震荡. 然后, 向分液漏斗中加入 25 mL 正己烷萃取, 震荡后静置分层, 将下层水倒出. 再次加入 80 mL 水洗正己烷相 2 次, 直至正己烷相成中性. 最后将正己烷相从分液漏斗上面倒出, 将收集好的正己烷相倒入装有无水硫酸钠的干燥管, 用 10 mL 左右正己烷洗干燥管收集于 25 mL 比色管中, 将收集的溶液转移到样品瓶中, 样品进 7890 GC/ECD, 用外标法进行定量分析. 色谱条件为: HP-5 ms 石英毛细管柱( $30.0\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ); 升温程序, 色谱柱初温  $50^\circ\text{C}$ , 保持 5 min, 以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率程序升温至  $80^\circ\text{C}$ , 再以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率程序升温至  $180^\circ\text{C}$ ; 保持 5 min, 最后以  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $280^\circ\text{C}$ , 保持 2 min; 载气为  $N_2$ ; 柱前压为 100 kPa; 不分流时间为 0.6 min; 进样体积为 1.0  $\mu\text{L}$ .

降解效率(degradation efficiency, DE)计算方法如下:

$$DE(\%) = (1 - R_{CB209} / I_{CB209}) \times 100\% \quad (1)$$

式中  $R_{CB209}$  为反应后剩余的 CB209 摩尔数,  $I_{CB209}$  为反应初始使用的 CB209 摩尔数.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 金属氧化物对十氯联苯降解

在反应温度为  $250^\circ\text{C}$ , 反应时间为 60 min 时, 市售  $Fe_2O_3$ 、 $MgO$  和  $CaO$  降解 CB209 的结果见表 1. 表明  $MgO$  对 CB209 的降解活性显著高于  $Fe_2O_3$  和  $CaO$  对 CB209 的降解活性. 3 种金属氧化物对 CB209 降解效率的不同可能与这些金属氧化物的基本性质有关, 金属氧化物  $MgO$  和  $CaO$  中金属的价电子轨道只含有 s 或 p 层电子, 仅在酸碱催化反应中表现出较好的活性, 而  $Fe_2O_3$  属于过渡金属氧化物, 其金属的价电子轨道拥有 d 或 f 外层电子, 在选择和非选择氧化过程

中表现出更广泛的应用. 从表 1 可以看出,  $MgO$  的比表面积远远高于  $Fe_2O_3$  和  $CaO$  的比表面积, 因此推测,  $MgO$  的高降解效率可能主要因为  $MgO$  具有较高的比表面积, 更多的活性位点利于 CB209 的吸附降解. Khaleel 等<sup>[17]</sup>在研究四氯化碳在氧化铝表面的降解过程中有类似的结论, 即高比表面积的氧化铝比低比表面积的氧化铝对四氯化碳有更好的效果. Eiji 等<sup>[18]</sup>报道, 催化剂的反应活性随其比表面积的增加而增加. Wang 等<sup>[19]</sup>发现, 异丙醇在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面会分解, 这是由于这种材料的结构缺陷性; 异丙醇选择性脱氢作用的发生是由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的基本位点和一定浓度的晶体中的空位, 结果表明, 高比表面积的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末拥有空位和其他不饱和的位点, 这些位点可以吸附污染物并对其进行较快的降解. Harmer 等<sup>[20]</sup>合成了一种新颖的全氟磺酸树脂/二氧化硅材料, 结果显示, 这种材料的比表面积可达  $150\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ , 远高于全氟磺酸聚合物( $< 0.02\text{ m}^2/\text{g}$ ), 通过活性评价, 验证了每单位质量的全氟磺酸树脂/二氧化硅的降解活性是全氟磺酸聚合物的 100 倍.

由此可以推测, 高比表面积的碱土金属氧化物  $MgO$  具有较多的活性位点和空位, 可吸附更多的 CB209, 进而具有较高的催化降解效率. 考虑到  $MgO$  对 CB209 具有较高的降解效率, 考察了反应温度为 280 和  $300^\circ\text{C}$ , 催化剂用量为 50 mg 的条件下,  $MgO$  对 CB209 的降解效果. 研究结果发现, 随着反应温度的升高,  $MgO$  对 CB209 的降解效率逐渐增加, 最高可达 98.9%.

#### 3.2 CB209 在 $MgO$ 表面上的动力学研究

鉴于  $MgO$  对 CB209 具有很好的降解活性, 且氧化镁碱土金属氧化物普遍存在、价格合理、安全无毒, 以及  $MgO$  在氯代芳烃降解中的广泛应用<sup>[21-24]</sup>, 选择  $MgO$  作为研究对象进行深入研究, 探索了 CB209 在  $MgO$  表面上的动力学反应.

从一定量正己烷溶液中取约 802.1 nmol CB209 于反应器中吹干, 加入 25 mg  $MgO$ , 在反应温度为  $300^\circ\text{C}$  条件下反应 60 min, 结果如图 2 和 3 所示. 由图 2 可看出, 随着反应时间的延长, CB209 特征峰的响应值降低, 可见 CB209 的量逐渐减少; 到 60 min 时, 色谱图中基本看不到 CB209 的特征峰(此处未列出来). 图 3 表明, 随着反应时间的延长,  $MgO$  对 CB209 的降解效率增加, 当反应时间为 60 min 时, 降解效率

表 1 金属氧化物的比表面积及其对 CB209 的降解效率

| Metal oxide                                          | MgO  | $Fe_2O_3$ | CaO  |
|------------------------------------------------------|------|-----------|------|
| BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )                        | 35   | 3         | 3.4  |
| degradation efficiency<br>( $250^\circ\text{C}$ , %) | 91.1 | 14.1      | 19.8 |
| degradation efficiency<br>( $280^\circ\text{C}$ , %) | 98.2 | —         | —    |
| degradation<br>efficiency( $300^\circ\text{C}$ , %)  | 98.9 | —         | —    |

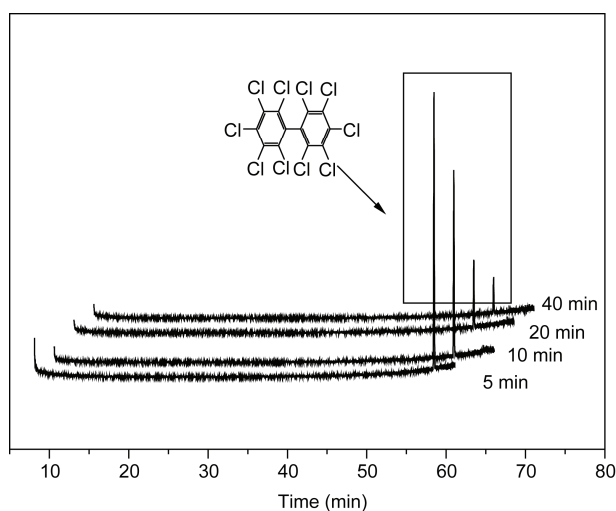


图2 CB209 的量随反应时间变化的色谱图

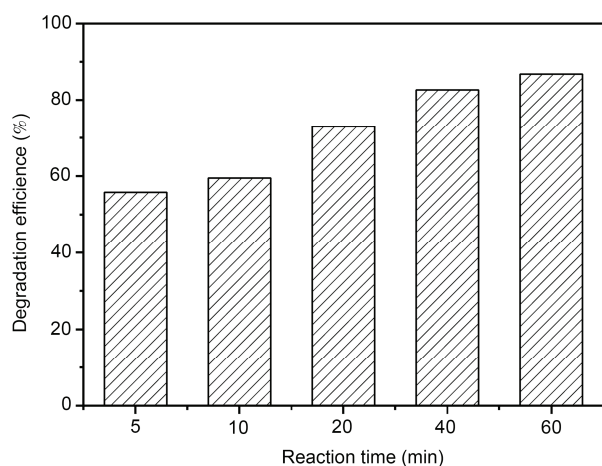


图3 MgO 与 CB209 在 300℃ 反应过程中降解效率随时间的变化图

达到 86.8%。进一步研究了 CB209 在 MgO 表面上 300℃ 下反应的动力学行为(图4)。可以发现, 在 MgO 表面,  $\ln(R_{CB209}/I_{CB209})$  随时间的衰减呈线性关系, 说明 CB209 在 MgO 表面的降解呈准一级动力学关系, 其回归线方程为:

$$\ln(R_{CB209}/I_{CB209}) = -0.0227t - 0.7479 \quad (2)$$

$$(R^2 = 0.9691)$$

式中  $R_{CB209}$  为未降解的十氯联苯(CB209)的摩尔量 (nmol),  $I_{CB209}$  为起始十氯联苯(CB209)的摩尔量 (nmol),  $t$  为反应时间(min), 反应速率常数  $k = 0.0227 \text{ min}^{-1}$ 。此动力学特征与四氯乙烯在金属改性的零价硅表面的脱氯类似<sup>[25]</sup>, 符合准一级动力学反应<sup>[26]</sup>。jia

等<sup>[27]</sup>也得出相似的结论, 六氯苯(HCB)在制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面上的反应属于准一级动力学关系。张等<sup>[28]</sup>研究了纳米铁协同超声降解氯苯, 发现纳米铁协同超声比单纯超声降解氯苯效率高很多, 并且两个反应均符合准一级动力学反应, 纳米铁协同超声降解氯苯反应的反应速率常数是单纯超声降解氯苯的 27 倍。

### 3.3 多氯联苯和低氯苯的检测分析

取 50 mg MgO 和 802.1 nmol CB209, 在 300℃ 下反应 60 min 后, 对其产物定量分析。结果如表 1 所示, 反应生成了一定量的九氯联苯(CB207、CB208), 说明在此反应体系中存在加氢脱氯反应路径。jia 等<sup>[27]</sup>研究了微/纳米材料  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  对六氯苯的降解效果, 发现 1 mg HCB 在制备的 100 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  材料表面发生了典型的逐级加氢脱氯反应。Yamada 等<sup>[29]</sup>研究了光解 HCB 并推测了其可能的反应路径, 结果发现, 此反应体系中存在加氢脱氯反应, 根据降解反应中生成的低氯苯的量确定了主要的脱氯反应历程。Su 等<sup>[24]</sup>研究了碱土金属氧化物与铁氧化物物理混合物对 HCB 的降解效果, 推测了可能的反应路径-加氢脱氯反应, 并且由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  转变为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  产生的自由电子可增强加氢脱氯反应。另外, 从表 2 中可观察到, 反应中生成了大量的四氯苯(tetra-CBz, TeCB)和五氯苯(penta-CBz, PeCB), 说明在此反应体系中存在碳碳桥键断裂的反应路径。更有趣的是, 生成的氯苯量远大于联苯, 可见此反应体系中碳碳桥键断裂强于加氢脱氯。Omelchenko 等<sup>[30]</sup>发现, 在芳香环上使其间位 C-Cl 桥键断

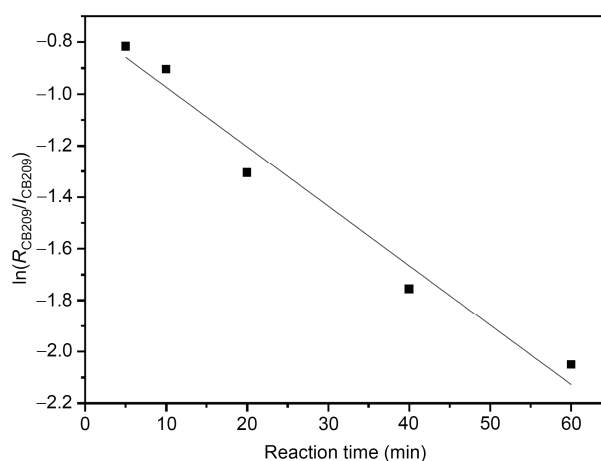
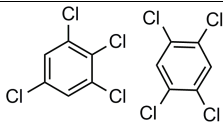
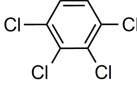
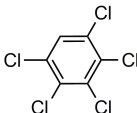
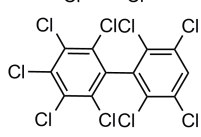
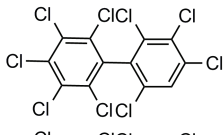
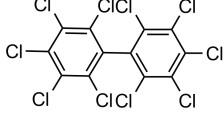


图4 CB209 降解反应的线性回归线

表 2 50 mg MgO 降解 0.4 mg CB209 300℃加热 60 min 后的产物量

| Name                     | The amount of product (nmol) | Structural formula                                                                   |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,2,3,5/1,2,4,5-TeCB     | 18.98                        |   |
| 1,2,3,4-TeCB             | 71.60                        |   |
| PeCB                     | 89.08                        |   |
| CB208                    | 0.70                         |   |
| CB207                    | 2.18                         |   |
| CB209 (residual product) | 8.74                         |  |

裂的电子可转移至 C-C 桥键, 这可能是氯苯的量远大于氯代联苯的原因之一。

通过计算发现, 反应前后碳的质量不守恒, 并且碳碳桥键断裂生成的低氯苯和加氢脱氯生成的低氯联苯之和为 22.8%, 推测此反应体系中除了碳碳桥键断裂和加氢脱氯的途径外, 还存在其他的降解机制。

### 3.4 氯酚的检测分析

根据上述分析可知, CB209 在 MgO 上的降解过程, 除了发生碳碳桥键断裂和加氢脱氯外, 还存在其他的降解机制。有研究报道, 采用金属氧化物催化降解氯代芳烃时还存在氧化降解的反应历程, 例如, Lichtenberger 和 Amiridis<sup>[31]</sup>报道, 在  $V_2O_5/TiO_2$  上吸附的  $O^{2-}$  进攻二氯苯从而形成了氯酚盐; 本课题组<sup>[32]</sup>在前期研究中通过实验证实了六氯苯在超细  $\gamma-Al_2O_3$  上降解产生了五氯酚。因此推测, 在此反应体系中发生了氧化反应, 可能生成了某些酚类物种。为了证实这种假设, 本文部分实验选择 MgO 与 CB209 在 300℃反应 60 min 后, 对产物进行衍生化实验, 衍生化的样品采用 GC-MS 进行检测和分析。图 5 显示了衍生化后样品的色谱离子流图, 每个峰均经过

NIST02 和 Wiley 标准谱库进行检索和判定; 峰 1 是三氯酚衍生后的一种化合物, 三氯酚乙酸酯 (trichlorophenyl acetate, CAS 号: 23399-90-8); 峰 4 和峰 6 是四氯酚衍生后的同分异构体, 四氯酚乙酸酯 (tetrachlorophenol acetate, CAS 号: 5435-60-9); 峰 7 是五氯酚衍生化后的五氯酚乙酸酯 (pentachlorophenol

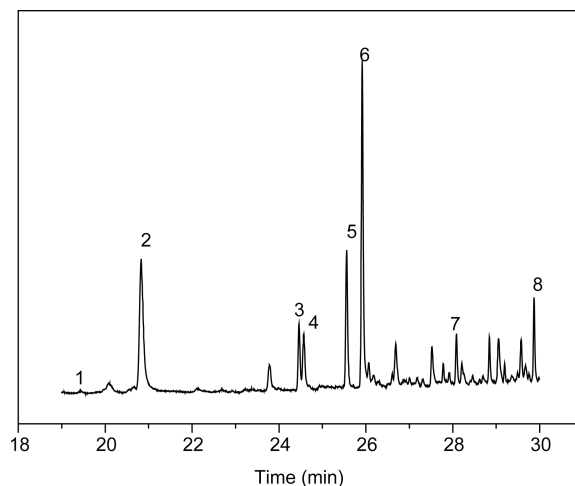


图 5 CB209 与 MgO 在 300℃下反应 60 min 后衍生化产物的总离子流图

acetate, CAS 号: 1441-02-7); 峰 8 是四氯二酚衍生化后的四氯苯二乙酸酯(tetrachlorophenol diacetate, CAS 号: 036200-42-7), 具体的结构式和出峰时间如表 3 所示. 但在此衍生化产物中未出现羟基多氯联苯, 这可能是由于其生成的量太少, 低于检测限而未能出现在图谱中. 但是氯酚的存在也表明, 此反应体系中有氧化反应存在.

3.5 CB209 的降解路径

根据生成的多氯联苯、低氯苯和酚类产物推测了 CB209 的降解路径, 如图 6 所示. CB209 的降解路径为: (1) CB209 在 MgO 催化剂上发生加氢脱氯反应, 生成

九氯联苯(根据文献报道<sup>[33, 34]</sup>, 在金属氧化物的表面存在吸附水, 这些吸附水可作为加氢脱氯反应中氢供体的来源); (2) CB209 在 MgO 催化剂上发生了碳碳桥键断裂反应, 生成五氯苯, 进一步脱氯生成四氯苯; (3) 氧化反应生成五氯酚、四氯酚、四氯二酚和三氯酚. 然而, 在此反应体系中这些反应并非孤立存在, 它们之间存在着互相竞争. 例如, 在碳碳桥键断裂的反应中存在加氢脱氯反应, 由九氯联苯发生碳碳桥键断裂生成五氯苯和四氯苯; 加氢脱氯反应中也存在氧化反应, 五氯苯可被氧化生成四氯酚或四氯二酚.

固体物质产生催化活性的必要条件是, 至少有一种反应物在其表面上进行化学吸附<sup>[35]</sup>, 进而发生

表 3 对应的总离子流图中的化合物出峰时间

| Number <sup>a)</sup> | Time (min) | Name                              | Structural formula |
|----------------------|------------|-----------------------------------|--------------------|
| 1                    | 19.43      | trichlorophenyl acetate           |                    |
| 2                    | 20.83      | pentachlorobenzene                |                    |
| 3                    | 24.46      | 2,3,5,6-tetrachlorophenol         |                    |
| 4                    | 24.59      | 2,3,5,6-tetrachlorophenol acetate |                    |
| 5                    | 25.56      | pentachlorophenol methyl          |                    |
| 6                    | 25.94      | 2,3,4,5-tetrachlorophenol acetate |                    |
| 7                    | 28.09      | pentachlorophenol acetate         |                    |
| 8                    | 29.88      | tetrachlorophenol diacetate       |                    |

a) 峰 1 为 19.43 min 的三氯酚衍生后的三氯酚乙酸酯; 峰 2 为 20.83 min 的五氯苯; 峰 3 为 24.46 min 未衍生化完全的四氯苯酚; 峰 4 和峰 6 分别为 24.59 和 25.94 min 四氯酚衍生后的同分异构体四氯酚乙酸酯; 峰 5 为 25.56 min 的五氯苯甲基, 可能为衍生剂中的物质; 峰 7 为 28.09 min 五氯酚衍生化后的五氯酚乙酸酯; 峰 8 为 29.88 min 四氯二酚衍生化后的四氯苯二乙酸酯

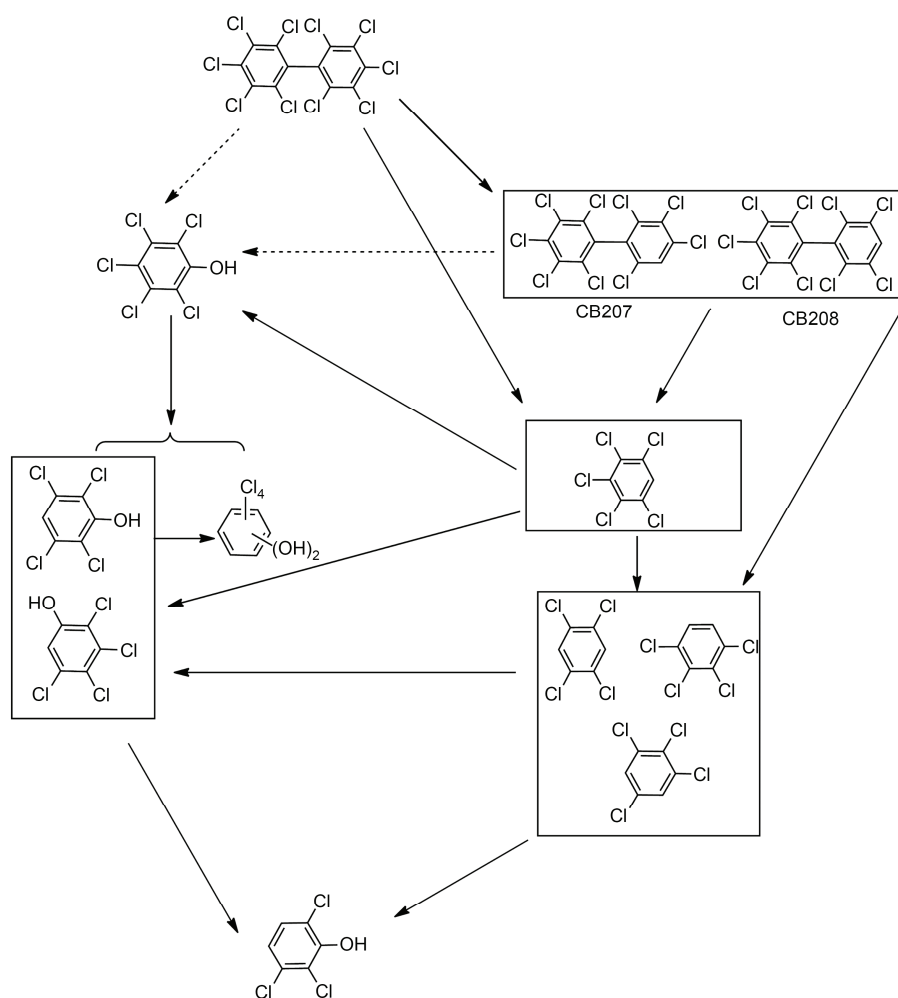


图 6 MgO 降解 CB209 途径推测图

降解反应. MgO 表面上存在 Lewis 酸位  $\text{Mg}^{2+}$ 、Lewis 碱位  $\text{O}^{2-}$  和表面羟基位<sup>[36-40]</sup>. 对于 CB209 在 MgO 表面上的降解反应, 推测 Lewis 酸位  $\text{Mg}^{2+}$ 、Lewis 碱位  $\text{O}^{2-}$  和表面羟基位均可能参与对 CB209 的吸附过程, 然后才能发生化学反应进行降解. 根据 CB209 分子的化学结构分析, CB209 在 MgO 表面上可能采取 3 种吸附模式(图 7): (1) CB209 分子垂直立于表面. MgO 表面上存在 Lewis 酸位金属离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、Lewis 碱位  $\text{O}^{2-}$  和表面羟基位, CB209 分子可能通过氢键  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$  和  $\text{Cl}^- - \text{Mg}^{2+}$  结合的方式垂直立于表面, 这种吸附模式使吸附在催化剂上的联苯环的 3 个氯原子容易受到进攻; (2) CB209 分子侧位立于表面. CB209 分子可能通过氢键  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$  和  $\text{Cl}^- - \text{Mg}^{2+}$  结合的方式侧位立于表面, 这种吸附模式使接触催化剂的两个联苯环表面的氯原子容易受到进攻; (3) CB209 分

子平躺吸附于表面. CB209 分子通过苯环和 MgO 表面间的配位作用平躺吸附在表面上, 这种吸附模式不仅可使 C-Cl 键受到攻击也可使联苯环之间的碳-碳键受到进攻. Wang 等<sup>[37]</sup>也报道过类似的吸附模式. 对于 CB209 在 MgO 表面降解生成的低氯联苯产物, 推测有可能来自上述 3 种吸附模式; 低氯苯产物的生成, 如五氯苯、四氯苯和三氯苯, 推测可能来自于吸附模式(3); 另外, CB209 在 MgO 表面降解的衍生化实验还检测到了五氯酚的存在, 说明该反应中还存在氧化反应.

## 4 结论

评价了 3 种市售催化剂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、MgO 和 CaO 的活性, 其中 MgO 对 CB209 的降解活性最好, 在反应

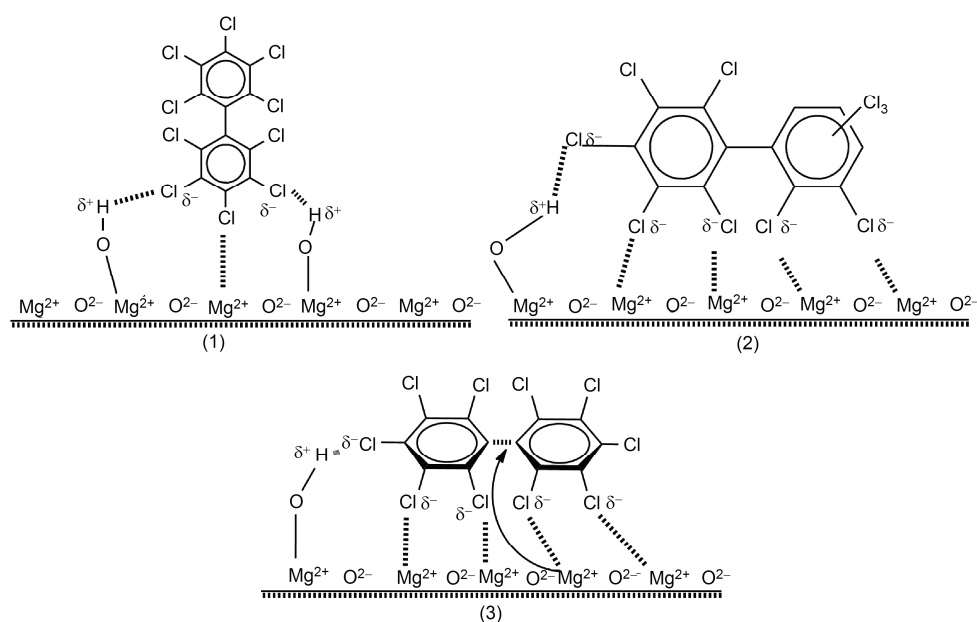


图7 3种吸附形式

温度为 300℃, 反应时间为 60 min, 剂量为 50 mg 时, CB209 的降解效率最高, 可达 98.9%. 随后又对 CB209 在 MgO 表面上的动力学反应进行了研究, 结果表明, 此动力学反应符合准一级反应, 准一级动力学反应常数  $k = 0.0227 \text{ min}^{-1}$ . 此外, 还分析得到了九

氯联苯、五氯苯和四氯苯、五氯苯酚、四氯苯酚和三氯苯酚等降解产物, 推测可能的反应路径, 包括加氢脱氯、碳碳桥键断裂和氧化 3 种反应路径. 更有意思的是, 碳碳桥键断裂的反应强于加氢脱氯反应. 这个发现为以后多氯联苯的降解提供了更多的途径.

**致谢** 本工作得到中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN407)、国家高技术研究发展计划(2012AA062803)、国家重点基础研究发展计划(2009CB421606)和国家自然科学基金项目(21177141, 51078346)资助, 特此一并致谢.

## 参考文献

- 1 吴文海, 徐杰. 多氯联苯降解研究进展. 宁夏大学学报, 2001, 22: 203-205
- 2 安丰凯. 分子印迹技术在食品安全检测分析中的应用. 食品研究与开发, 2009, 30: 154-157
- 3 聂湘平. 多氯联苯的环境毒理研究动态. 生态科学, 2003, 22: 171-176
- 4 Voice TC, Rice CP, Weber WJ. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 513-518
- 5 Robert D, Malato S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci Total Environ*, 2002, 291: 85-97
- 6 Wang J, Mi W, Tian J, Dai JH, Wang X, Liu XY. Effect of calcinations of  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  composite powder at high temperature on photodegradation of methyl orange. *Composites Part B*, 2013, 45: 758-767
- 7 Zacheis GA, Gray KA, Kamat PV. Radiation-induced catalysis on oxide surfaces: degradation of hexachlorobenzene on  $\gamma$ -irradiated alumina nanoparticles. *J Phys Org Chem*, 1999, 103: 2142-2150
- 8 Tanaka Y, Zhang Q, Saito F, Ikoma T, Shozo TK. Dependence of mechanochemically induced decomposition of mono-chlorobiphenyl on the occurrence of radicals. *Chemosphere*, 2005, 60: 939-943
- 9 Lin KS, Wang HP. Byproduct shape selectivity in supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by  $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$ . *Langmuir*, 2000, 16: 2627-2631
- 10 Subbanna P, Greene H, Desai F. Catalytic oxidation of polychlorinated biphenyls in a monolithic reactor system. *Environ Sci Technol*, 1988,

22: 557–561

- 11 Stach J, Pekárek V, Endršt R, Hetflejš J. Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash. *Chemosphere*, 1999, 39: 2391–2399
- 12 Stach J, Pekárek VR, Grabic R, Lojkásek M, Pacáková V. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans on fly ash. *Chemosphere*, 2000, 41: 1881–1887
- 13 Murena F. Catalytic hydrodechlorination of monochlorobiphenyls using Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulphided catalyst. *Environ Technol*, 1997, 18: 317–324
- 14 Murena F, Schioppa E. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Appl Catal B*, 2000, 27: 257–267
- 15 Sun Y, Takaoka M, Takeda N, Wang W, Zeng XL, Zhu TL. Decomposition of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl with iron supported on an activated carbon from an ion-exchange resin. *Chemosphere*, 2012, 88: 895–902
- 16 Zhu NM, Zhang FS. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles. *Chem Eng J*, 2011, 171: 919–925
- 17 Khaleel A, Dellinger B. FTIR investigation of adsorption and chemical decomposition of CCl<sub>4</sub> by high surface-area aluminum oxide. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1620–1624
- 18 Eiji H, Eiji I, Mohammad EB, Sanada Y, Shakeel A, Halim H, Yoneda T. Characterization of high surface area smectite supported cobalt oxides catalysts for hydrodesulfurization by means of TPR, TPS and ESR. *Appl Catal A*, 1999, 179: 203–216
- 19 Wang J, Bokhimi X, Novaro O, Lopez T, Tzompantzi F, Gomez R, Navarrete J, Llanos ME, Lopez-Salinas E. Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 137: 239–252
- 20 Harmer MA, Farneth WE, Sun Q. High surface area Nafion resin/silica nanocomposites: a new class of solid acid catalyst. *J Am Ceram Soc*, 1996, 118: 7708–7715
- 21 Koper O, Li YX, Klabunde KJ. Destructive adsorption of chlorinated hydrocarbons on ultrafine (nanoscale) particles of calcium oxide. *Chem Mater*, 1993, 5: 500–505
- 22 Koper O, Klabunde KJ. Destructive adsorption of chlorinated hydrocarbons on ultrafine (nanoscale) particles of calcium oxide. 3. Chloroform, trichloroethene, and tetrachloroethene. *Chem Mater*, 1997, 9: 2481–2485
- 23 Weckhuysen BM, Mestl G, Rosynek MP, Thomas RK, James HF, Jack HL. Destructive adsorption of carbon tetrachloride on alkaline earth metal oxides. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 3773–3778
- 24 Su G, Liu Y, Huang L, Shi YI, Zhang A, Zhang LX, Liu WB, Gao LR, Zheng MH. Synergetic effect of alkaline earth metal oxides and iron oxides on the degradation of hexachlorobenzene and its degradation pathway. *Chemosphere*, 2013, 90: 103–111
- 25 Lee CC, Doong RA. Dechlorination of tetrachloroethylene in aqueous solutions using metal-modified zerovalent silicon. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4752–4757
- 26 Vetenskapsakademien KS. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. Stockholm: Almqvist and Wiksell, 1871
- 27 Jia MK, Su GJ, Zheng MH, Zhang B, Lin SJ. Development of self-assembled 3D Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> micro/nano materials for application in hexachlorobenzene degradation. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11: 2100–2106
- 28 张选军, 戴友芝, 曹建平, 唐受印, 宋勇, 张小希. 纳米铁协同超声降解氯苯的研究. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5: 32–34
- 29 Yamada S, Naito Y, Takada M, Nakai S, Hosomi M. Photodegradation of hexachlorobenzene and theoretical prediction of its degradation pathways using quantum chemical calculation. *Chemosphere*, 2008, 70: 731–736
- 30 Omelchenko IV, Shishkin OV, Gorb L, Hill FC, Leszczynski J. Properties, aromaticity, and substituents effects in poly nitro- and amino-substituted benzenes. *Struct Chem*, 2012, 23: 1585–1597
- 31 Lichtenberger J, Amiridis MD. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J Catal*, 2004, 223: 296–308
- 32 Zhang LF, Zheng MH, Liu WB, Zhang B, Su GJ. A method for decomposition of hexachlorobenzene by  $\gamma$ -alumina. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 831–834
- 33 Stach J, Pekárek V, Endršt R, Hetflejš J. Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash. *Chemosphere*, 1999, 39: 2391–2399
- 34 Vogg H, Metzger M, Stieglitz L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. *Waste Manage Res*, 1987, 5: 285–294
- 35 辛勤. 固体催化剂研究方法(下册). 北京: 科学出版社, 2004
- 36 López T, Gómez R, Navarrete J, López-Salinas E. Evidence for Lewis and Brønsted acid sites on MgO obtained by sol-gel. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1998, 13: 1043–1047
- 37 Wang G-W, Hattori H. Reaction of adsorbed carbon monoxide with hydrogen on magnesium oxide. *J Chem Soc*, 1984, 80: 1039–1047

- 38 Evans J, Whateley T. Infra-red study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide. *Trans Faraday Soc*, 1967, 63: 2769–2777
- 39 Hattori H. Catalysis by basic metal oxides. *Mater Chem Phys*, 1988, 18: 533–552
- 40 Li C, Li G, Xin Q. FT-IR spectroscopic studies of methane adsorption on magnesium oxide. *J Phys Chem*, 1994, 98: 1933–1938

## Degradation of decachlorobiphenyl using metal oxide

LIU Sha<sup>1,2</sup>, SHI RuiFang<sup>2,3</sup>, HUANG XueMin<sup>1</sup>, HUANG LinYan<sup>2</sup>, LIU YeXuan<sup>2</sup>, LI LieWu<sup>2</sup>, LU HuiJie<sup>2</sup>, YANG Fan<sup>2</sup>, SU GuiJin<sup>2\*</sup>

1 Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education; School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China

2 State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3 Ausenco Beijing Limited, Beijing 100200, China

\*Corresponding author (email: gjsu@rcees.ac.cn)

**Abstract:** The catalytic activities of commercial Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and CaO were evaluated by degrading decachlorobiphenyl (CB209). The results showed that MgO exhibited the highest activity, and the degradation efficiency of CB209 over MgO reached 98.9% at 300 °C for 60 min. Furthermore, the result on reaction kinetics study indicates the decomposition of CB209 over MgO conformed to pseudo first order kinetics. Several intermediate products, including nonachlorobiphenyl, pentachlorobenzene, tetrachlorobenzene, pentachlorophenol, tetrachlorophenol and trichlorophenyl, were identified by GC-MS, GC-ECD and derivatization experiment. These products indicate three degradation pathways of CB209, hydrodechlorination, the breakage of C–C bridge bond and oxidative reaction, which are competitively occurring over MgO.

**Keywords:** metal oxide, decachlorobiphenyl, hydrodechlorination, oxidative reaction, the breakage of C–C bridge bond